

## 1

## 明細書

## レトルト後の外観に優れた缶蓋用ラミネート金属板

## 技術分野

本発明は、食品や飲料などを充填する金属缶の蓋部分に用いるラミネート金属板に関するものである。更に詳しくは、レトルト殺菌処理を行う金属缶において、レトルト殺菌処理時に缶蓋外面樹脂に微細な気泡が発生することにより外観を損なう、という問題が発生しない缶蓋用ラミネート金属板に関する。

## 背景技術

コーヒー、紅茶などの各種飲料及び食品用の金属缶は、通常、レトルト殺菌処理を行う。このレトルト殺菌処理時には缶に陰圧（負の圧力）がかかるため、缶変形をもたらすことがある。そのために、金属缶は厚さの厚いティンフリースチールなどで作られ、通常、製造の容易さの点から、缶胴及び天地蓋からなるスリーピース缶、又は缶胴と蓋よりなるツーピース缶として形成される。

また、缶表面には従来から塗装が行われてきた。しかし、環境負荷低減及び製缶プロセスの簡略化の視点から、従来の塗装に代えて熱可塑性樹脂フィルムを缶表面にラミネートすることが試みられてきた。具体的には、熱可塑性樹脂フィルムとしてポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレートフィルムがバランスのとれた特性を有するものとして注目され、これをベースとしたいくつかの提案がされている。

特許文献 1、2 には、二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを、低融点を有するポリエステル接着層を介して金属板にラミネートした製缶材料が開示されている。

## 2

特許文献 3、4 には、非晶性もしくは極めて低結晶性を有する芳香族ポリエステルフィルムを、金属板にラミネートした製缶材料が開示されている。

特許文献 5 には、低配向で、熱固定された二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムを金属板にラミネートし製缶材料が開示されている。

【特許文献 1】特開昭 56—10451 号公報

【特許文献 2】特開平 1—192546 号公報

【特許文献 3】特開平 1—192545 号公報

【特許文献 4】特開平 2—57339 号公報

【特許文献 5】特開昭 64—22530 号公報

しかしながら、特許文献 1～5 に記載のフィルムを融着積層させた金属板を缶蓋に適用した場合、レトルト殺菌処理（通常 120～130℃の水蒸気処理）時に、図 1 に示すような微細な気泡が缶蓋外面フィルムに形成され、外観の悪化（濁りや白斑の形成）が生じることがある。この外面フィルムにおける気泡形成は商品の美観を害するとともに、缶蓋印字の読み取りを誤るなどの弊害を生じさせることから非常に嫌われている。従って、このような現象の起らないラミネート金属板の開発が強く望まれている。この問題に対処するために、缶蓋の内面側のみにポリエステルフィルムラミネートを行い、外面側には従来からの塗装を行うことことも考えられる。しかし、かかる方法では、ラミネート及び塗装という、複数プロセスを必要とするため、いたずらに製造コストが高くなり、ラミネート化のメリットを十分享受できない。

## 発明の開示

本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、レトルト後の外観に優れた缶蓋用ラミネート金属板を提供することを目的とする。

## 3

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、これまで鋭意研究してきた。その結果、外面非晶質層の有する物理的特性を特定することにより、レトルト時において、外面ポリエステルフィルムに微細な気泡が生じないような缶蓋用ラミネート金属板が得られることを見出した。

本発明は、以上の知見に基づきなされたもので、その要旨は以下のとおりである。

[1] 金属板にポリエステルフィルムを積層した缶蓋用ラミネート金属板であって、ここで、該ラミネート金属板を該缶蓋に形成する際に、該缶蓋の外面となる側に積層されたポリエステルフィルムは、下記の特徴を有する缶蓋用ラミネート金属板。即ち、

ア) 該ポリエステルフィルムが金属板と接する界面近傍に形成される非晶性ポリエステル層樹脂に関して、130℃に於ける半結晶化時間が 40 秒以下。

イ) 該非晶性ポリエステル層の厚みが、0.5  $\mu\text{m}$  以上且つ 8  $\mu\text{m}$  以下。

ウ) 該ポリエステルフィルムの水蒸気透過度が、100g/m<sup>2</sup>/24hr 以下。

[2] 上記 [1] において、該非晶性ポリエステル層の樹脂は、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル (I) とブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル (II) とを配合したポリエステル組成物であって、ここで、ポリエステル (I) の比率が 30～60 重量%、ポリエステル (II) の比率が 40～70 重量%であることを特徴とする缶蓋用ラミネート金属板。

[3] 上記 [1] 又は [2] において、該ラミネート金属板を該缶蓋に形成する際に、該缶蓋の外面となる側に積層されたポリエステルフィルムの厚みが 10  $\mu\text{m}$  以上であり、且つ、該缶蓋の外面となる側に積層されたポリエステルフィルム

の厚みと該缶蓋の内面となる側に積層されたポリエステルフィルムの厚みの合計が、 $60\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする缶蓋用ラミネート金属板。

本発明は、上記の如く、レトルト後の外観に優れた缶蓋用ラミネート金属板を提供することができる。本発明により得られる缶蓋用ラミネート金属板は、レトルト殺菌処理時に缶蓋外面フィルムに微細な気泡が生じることがなく、これを原因とするフィルムの白化や濁りが生じない。これらのみならず、製蓋加工時に、フィルムの損傷や剥離も生じない。更に、缶蓋巻き締め部からのシーリング剤のはみ出しも抑制できる。従って、本発明により得られる缶蓋用ラミネート金属板は、金属缶の蓋用材料として好適である。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明におけるPETラミネート缶蓋のレトルト処理を示す概念図である。

第2図は、第1図におけるA-A断面を拡大してみた図であり、本発明における金属缶のレトルト殺菌処理時、缶蓋外面側におけるフィルム濁りの状態とその一部分を更に拡大してみた微細気泡発生状態( $10\mu\text{m}$ )を示す。

第3図は、本発明における金属缶のレトルト殺菌処理に伴う、気泡発生形成メカニズムを示す図である。

第4図は、本発明における外面フィルムに関して、凝縮水が気化して形成された微細気泡を示す図である。

第5図は、本発明において、非晶性ポリエステル層の厚みを定義する図である。

### 発明を実施するための最良の態様

本発明の研究過程において、発明者は、ラミネート金属板を缶蓋に形成する際に、該缶蓋の外面となる側に積層されたポリエステルフィルム（以下、外面側フィルムを称す）及び該外面側フィルムが金属板と接する界面近傍に形成される非晶性ポリエステル層（以下、非晶性ポリエステル層と称す）に着目した。その結果、発明者は、ラミネート鋼板を、下記の如き本発明の特徴として特定（同定）した。即ち、本発明は、ア）非晶性ポリエステル層樹脂の 130℃ に於ける半結晶化時間を 40 秒以下とすること、イ）非晶性ポリエステル層の厚みを 0.5  $\mu\text{m}$  以上 8  $\mu\text{m}$  以下とすること、ウ）外面側フィルムの水蒸気透過度を 100g/m<sup>2</sup>/24hr 以下とすること、を特徴とする。このように特定することにより、レトルト殺菌処理時に外面側フィルムに微細な気泡が生じることがなく、フィルムの白化や濁りがない外観上優れた缶蓋用ラミネート金属板が得られる。

以下、本発明を詳細に説明する。

図 1 にしめす如く、通常、内容物 2 をパックした食品缶ないしは飲料缶 1 のレトルト殺菌処理は、約 130℃ の高温の水蒸気中で加熱して行う。この図において、符号 3 は蒸気を示す。レトルト殺菌処理時の缶の置き方はユーザーによって異なるが、通常、スペースの効率化のために缶を縦に置いて加熱する。また、図 2 は、図 1 の A-A 断面におけるフィルムの濁り、及びこのフィルムの濁りの一部分を拡大してみた微細気泡を示す。図 2 に示す如く、ポリエステルフィルムを金属板の両面にラミネートしたラミネート缶の場合、このレトルト殺菌処理を行うと、多くの場合、外面側フィルムに微細な気泡が形成される。この微細な気泡はレトルト殺菌処理前には全く観察されないことから、ラミネート時ではなく、レトルト殺菌処理中に形成されたものである。これら気泡の存在により外面側フィルム内に浸入した光が散乱し、白く濁った外観を呈すると考えられる。したがってレトルト殺菌処理に伴うラミネート缶蓋の外観の劣

## 6

化を抑制するためには、外面側フィルム内の気泡形成を抑制することが必要となる。

加えて、外面側フィルム内に形成される気泡は以下のような特徴を有する。まず、これらの気泡は、缶を乾熱環境下で 130℃に加熱しても形成されないことから、気泡発生メカニズムには水蒸気に関与していると考えられる。また、缶に内容物を充填せずに空缶のままレトルト殺菌処理を行っても気泡は形成されない。気泡は外面側フィルム厚み方向の全ての領域にわたって観察されるわけではなく、外面側フィルムが鋼板に接している界面近傍において観察される。さらに、気泡の発生程度は缶の上蓋と下蓋で大きく異なり、下蓋では観察されるが上蓋ではほとんど観察されない。

以上の特徴から、レトルト殺菌処理に伴う外面側フィルムの気泡の形成は、以下のメカニズムによって起こると考えられる。

図3は外面側フィルムの気泡形成メカニズムを示したものである。また、図4は、図3の外面フィルムの内、金属板近傍における微細気泡を示し、凝縮水が気化して形成された微細気泡を示す拡大図である（10  $\mu$ m）。図3において、符号1は缶、符号2は内容物、符号3は蒸気、符号4は缶蓋、符号5は金属板、符号6は非晶ポリエステル層（軟）、符号7は外面フィルム、符号8は凝縮水が気化して形成された微細気泡を示す。図3に示すように、レトルト殺菌処理開始当初から缶蓋は高温水蒸気にさらされ、水蒸気の一部は外面側フィルムの内部へと浸入し、鋼板との界面近傍まで到達する。即ち、外面フィルム7において透過が行われる。次いで、レトルト殺菌処理開始当初、外面側フィルムの鋼板との界面近傍は内容物によって内面から冷却されているので、界面に侵入した水蒸気は外面側フィルム内に凝縮水を形成する。次いで、レトルト殺菌処理の時間経過とともに、内容物の温度も上昇し、鋼板との界面の凝縮水は再気化を起こす。気化した水蒸気の一部は外面側フィルムを透過し、外面側フィルム外へ脱出すると推定されるが、残った水蒸気は外面側フィルム内で体積膨張し、樹脂を変形させ、気泡を形作る。

気泡が鋼板との界面近傍でのみ観察されるのは、凝縮水が再気化を起こす場所が界面近傍であるという理由の他に、ポリエステルフィルムを鋼板にラミネートするときに、熱せられた鋼板との接触により溶けた界面近傍の樹脂は、冷却、固化した後も機械的に軟らかく変形性に富む非晶性樹脂であるため、気化に伴う凝縮水の体積膨張により変形し、気泡を形成しやすいためと考えられる。一方、鋼板との界面から遠ざかるにしたがい、樹脂は非晶性を失い、結晶性を帯びてくる。そのため、樹脂は硬く変形しにくくなり、気泡が形成されにくくなる。

また、通常、缶には、ヘッドスペースが設けられており、缶の上蓋はこのヘッドスペースにより界面に侵入した水蒸気と内容物と直接触れないため冷却効果が小さく、外面側フィルム内に凝縮水が形成されないので気泡が形成されず白化も起こらない。上蓋においては、このような理由から、外面側フィルムに気泡形成が見られないと考えられる。

上記の知見に基づき、金属板の両面にポリエステルフィルムを積層したラミネート金属板を、レトルト殺菌処理時に外面側フィルムに気泡が形成されず、外観の劣化が生じない缶蓋とするためには、外面側フィルム及び非晶性ポリエステル層に着目し、以下に示す3つの要件を同時に満たす必要があることを見出した。

すなわち、まず、非晶性ポリエステル層の樹脂の130℃に於ける半結晶化時間が40秒以下であること。そして、非晶ポリエステル層の厚みが0.5  $\mu\text{m}$  以上8  $\mu\text{m}$  以下であること。さらに、外面側フィルムの水蒸気透過度が100g/m<sup>2</sup>/24hr以下であることである。

まず、非晶性ポリエステル層の樹脂の130℃に於ける半結晶化時間が40秒以下について説明する。130℃で行われるレトルト殺菌処理の間に極力速やかに非晶性ポリエステル層を結晶化させ、非晶層の強度をアップさせることで気泡の形成を抑制が可能となる。そのためには、非晶性ポリエステル層の樹脂の130℃に於ける半結晶化時間が40秒以下とする。半結晶化時間が短いことは熱

結晶化速度が速いことを意味し、レトルト殺菌処理を行う 130℃において半結晶化時間が 40 秒以下であれば、気泡の形成を有効に防ぐことが可能となり、フィルムの白化を抑制できる。

なお、半結晶化時間は、ポリマー結晶化速度測定装置（コタキ製作所（株）製、MK-801 型）を用いて、直交した偏光板の間に置いた試料の結晶化に伴い増加する光学異方性結晶成分による透過光を 130℃で測定（脱偏光強度法）し、以下に示すアブラミ式を用いて結晶化度が 1/2 となる時間を算出した。

$$1-X_c = \text{Exp}(-k t^n)$$

$$1-X_c = (I_t - I_g) / (I_0 - I_g)$$

ただし、

$X_c$ ：結晶化度

$k$ ：結晶化速度定数

$n$ ：アブラミ定数

$t$ ：時間（秒）

$I_0$ ：脱偏光透過強度（始点）

$I_t$ ：脱偏光透過強度（ $t$  秒後）

$I_g$ ：脱偏光透過強度（終点）

なお、試料（試料重量：8mg）は、装置に組み込まれた融解炉で、樹脂の最高融点+50℃の温度で窒素中で 1 分間加熱後、直ちに試料を移動させて、結晶化浴中に浸漬し、10 秒以内に試料温度を平衡な測定温度になるようにして測定を開始する。最高融点とは、示差走査熱量計（Du Pont Instrument n s 910 DSC 型）により 20℃/分の昇温速度で昇温した時、1 つあるいは 2 つ以上の吸熱ピークが認められるが、それらの吸熱ピークの最大深さを示す温度の中で最高の温度をいう。なお、試料が熱平衡に達するまでの時間を考慮し、結晶化浴中に試料を移動して 10 秒経過した時点をも  $t = 0$  秒として測定した。 $t = 0$  秒で測定した脱偏光透過強度が  $I_0$ 、 $\text{Log } t$  に対して脱偏光透過強度をプロットして結晶化温度曲線が直線になりはじめた点の脱偏光透過強度を  $I_g$  とした。



また、半結晶化時間は樹脂の組成比率をコントロールすることにより 40 秒以下とすることができる。例えば、樹脂組成がポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートからなる場合、ポリエチレンテレフタレートの比率が高いほど半結晶化時間は長くなるので、ポリエチレンテレフタレートの比率を 60%以下とすることにより、非晶性ポリエステル層の樹脂の 130℃に於ける半結晶化時間が 40 秒以下とすることができる。

次に、非晶性ポリエステル層の厚みが 0.5  $\mu\text{m}$  以上 8  $\mu\text{m}$  以下について説明する。非晶ポリエステル層の厚みが 0.5  $\mu\text{m}$  未満と薄く形成されると、ポリエステル樹脂と金属板の間の密着力が不足し、缶蓋に成形したときに巻き締め部で外面フィルムが剥離したり、レトルト殺菌処理を行うと外面側フィルムが剥離して浮き上がってしまう。一方、非晶性ポリエステル層の厚みが 8  $\mu\text{m}$  を超えて厚くなると、非晶層の樹脂が 130℃に於ける半結晶化時間が 40 秒以下のポリエステル樹脂であっても、非晶層の熱結晶化が不十分となり、気泡の形成を完全に抑制できなくなる。

なお、本発明の非晶性ポリエステル層の厚みとは、図 5 に示すように、ラミネート後のフィルム厚み方向の複屈折率測定を行い、複屈折率が 0.015 以下となる領域の厚みである。

また、非晶性ポリエステル層の厚みは、ラミネートされる金属板の温度とロールニップ通過時間をコントロールすることにより、0.5  $\mu\text{m}$  以上 8  $\mu\text{m}$  以下とすることができる。

次に外面側フィルムの水蒸気透過度が 100g/ $\text{m}^2$ /24hr 以下について説明する。外面側フィルムの水蒸気透過度を 100g/ $\text{m}^2$ /24hr を超えると、水蒸気の透過性が高すぎて、フィルム内に浸入する水の量が大きくなり、再気化時に気泡の形成を回避できなくなるので、外面側フィルムの水蒸気透過度が 100g/ $\text{m}^2$ /24hr 以下とする。

なお、本発明の水蒸気透過度の測定は以下の通りである。ラミネート金属板を酸性腐食液（例えば  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$  など）に浸漬し、金属板を溶解させて

フィルムを抽出する。次いで、抽出したフィルムに関し、水蒸気透過試験機 PERMATRAN W-600（モコン社製）を用い、試験温度 40°C、試験湿度 90%の条件で水蒸気透過度を実測した（JIS K7129 B 法）。

また、外面側フィルムの水蒸気透過度はフィルムの結晶化度を調整することにより  $100\text{g}/\text{m}^2/24\text{hr}$  以下とすることが可能であり、フィルムの結晶化度はラミネート時の金属板加熱温度等で制御することができる。

以上のように規定することによりレトルト後の外観に優れた缶蓋用ラミネート金属板が得られる。なお、本発明において、外面側ポリエステルフィルムの要件としては、上記の 3 項目が満たされていれば良く、単層フィルム（単一の樹脂組成からなるフィルム）であっても、複層フィルム（厚み方向に 2 種類以上の組成の異なる樹脂層を有するフィルム）であってもよい。

また、缶蓋内面側を被覆するフィルムとしては、外面側フィルムと同時に熱融着により貼りあわせることのできるポリエステルフィルムであれば、特に限定されない。無論、外面と同一フィルムであってもかまわない。また、熱硬化性の接着剤を介して金属板に接着させるタイプのフィルムであってもかまわないし、接着剤を介さず、金属板に直接熱融着させるタイプのフィルムであってもかまわない。

本発明における非晶性ポリエステル層の樹脂としては、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル（I）とブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル（II）とを配合したポリエステル組成物であり、ポリエステル（I）の比率が 30～60 重量%、ポリエステル（II）の比率が 40～70 重量%のものが挙げられる。

ここで言うポリエステル（I）は、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルであり、ホモポリマーでもコポリマーでもよい。コポリマーの場合の共重合成分は、酸成分でもアルコール成分でもよい。この共重合酸成分としてはイソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカ

ルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が例示できる。これらの中、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。また共重合アルコール成分としてはブタンジオール、ヘキサジオール等の如き脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。

一方、ポリエステル (II) は、ブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルであり、ホモポリマーでもコポリマーでもよい。コポリマーでの共重合成分は、酸成分でもアルコール成分でもよい。この共重合酸成分としてはイソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が例示でき、また共重合アルコール成分としてはエチレングリコール、ヘキサジオール等の如き脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。これらは単独または二種以上を使用することができる。

ポリエステル (I) 及びポリエステル (II) がコポリマーである場合の共重合成分の割合は、それらの種類にもよるが、結果として、130℃に於ける半結晶化時間が 40 秒以下を満足する割合であれば良い。

このように、ポリエステル (I) とポリエステル (II) の配合割合は 130℃に於ける半結晶化時間が 40 秒以下であることを満足すれば、特に限定されるものではないが、ポリエステル (II) の比率として 40 重量%以上であれば 130℃に於ける結晶化速度としては十分速く、半結晶化時間を容易に 40 秒以下にすることができ、白化を抑制できる。この点からポリエステル (II) の比率の下限は 40 重量%以上が好ましい。一方、ポリエステル (II) の比率として 70 重量%を越えると、レトルト時の白化抑制の点では十分良好であるが、フィルムの加工性が劣化し、高速製蓋時のフィルムに傷がつきやすくなるという点で実用上

適さない。よって、ポリエステル（II）の比率の上限は 70 重量%以下が好ましい。

また、ポリエステル（I）の比率が 30 重量%未満であると、フィルムの加工性が劣化し、高速製蓋時にフィルムに傷がつきやすくなるため、ポリエステル（I）の比率の下限は 30 重量%以上が好ましい。一方、ポリエステル（I）の比率が 60 重量%を超えると、白化の抑制が不十分となるのため、ポリエステル（I）の比率の上限は 60 重量%以下が好ましい。

本発明における非晶性ポリエステル層の上層に形成するポリエステル樹脂としては、特に限定するものではないが、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルやブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル、及びそれらの混合体などが前述の非晶ポリエステル層との整合性の点から好適である。エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルやブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルは各々、ホモポリマーでもコポリマーでもよく、コポリマーの場合の共重合成分は、酸成分でもアルコール成分でもよい。この共重合酸成分としてはイソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が例示できる。これらの中、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。また共重合アルコール成分としてはヘキサンジオール等の如き脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。無論、金属板と接する界面近傍に形成される非晶性ポリエステル層と同じ樹脂組成のポリエステルであっても良い。

本発明における缶蓋内面側のポリエステルフィルムの樹脂としては、特に限定するものではないが、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルやブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル、及びそれらの混合体などが内容物に対する耐食性の観点から好適である。

エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルやブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルは各々、ホモポリマーでもコポリマーでもよく、コポリマーの場合の共重合成分は、酸成分でもアルコール成分でもよい。この共重合酸成分としてはイソフタル酸、フタル酸、ナフトレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が例示できる。これらの中、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。また共重合アルコール成分としてはヘキサレンジオール等の如き脂肪族ジオール、シクロヘキサレンジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。

本発明における缶蓋外面側および内面側のフィルムに用いるポリエステル樹脂は全て、その製法によって限定されることはない。例えば、酸成分、アルコール成分、及び共重合成分をエステル化反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合反応させてポリエステル樹脂を得る方法、或いは、酸成分をあらかじめジメチル化させ、アルコール成分や共重合成分とともにエステル交換反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合させてポリエステル樹脂を得る方法、が好ましく用いられる。

またポリエステルの製造において、結晶化速度を早める目的で、例えばモンタン酸ナトリウム、TALC（滑石）、ステアリン酸バリウム等の結晶化核剤を添加することも好ましい。ポリエステルの製造においては、必要に応じ、他の添加剤例えば、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤も添加することができる。

本発明におけるポリエステルフィルムの製膜方法は、特に限定するものではなく、一般に行われている、二軸延伸製膜法、インフレーション法、無延伸製膜法などが用いられるが、製膜時のフィルム厚み精度や、延伸によるフィルム強度の確保の観点から、特に逐次二軸延伸製膜法で製膜することが望ましい。

本発明における外面側フィルムの厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。  $10\mu\text{m}$ 未満では、製蓋時や、缶を搬送する際に擦れて傷がつき、金属面が露出して外観を損なったり、長期保管中にそこを起点に腐食が発生する可能性がある。

また、本発明における内面側フィルムと外面側フィルムの厚みの合計は  $60\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。フィルム厚みが増すにつれ、蓋を巻き締めたときに缶蓋と缶胴の間の隙間が減少し、内外面側の厚みの合計が  $60\mu\text{m}$ を越えるとシーリング剤が巻き締め部から缶の外や内にはみ出し、外観を損ねたり、シーリング剤が内容物に触れて風味やフレーバーを損ねたりする。逆に、はみ出しを防ぐためにシーリング剤の量を減らすと巻き締め部における耐圧強度が不十分になる可能性があり、缶の品質の安定化が図れない。

さらに、本発明に用いる金属板としては、通常缶用材料として使用されている、ECCS（今後、ティンフリースチール（クロム薄めつき鋼板）を、ECCS（電気クロムメッキ鋼板；Electrolytically Chromium coated Steelの略）と呼称する。）や、錫めつき鋼板およびアルミニウム合金板などを使用できる。

金属板の両面にポリエステルフィルムを積層する方法としては、例えば、金属板を加熱しておき、フィルムをロールで圧着した後、急冷し、金属板に接するフィルムの界面近傍を熔融非晶化して融着する方法などが用いられる。

#### （実施例1）

外面側フィルムに関して、ポリエステル組成物を、常温により乾燥、 $270\sim 290^{\circ}\text{C}$ にて熔融混合した後、ダイから冷却ドラム上に押し出して急冷固化し、単層または複層の未延伸フィルムを得た。複層フィルムの場合、ラミネート後フィルムが金属板と接する側の層を下層、大気と接する側の層を上層として、別々のダイから押し出したものをあわせて冷却ドラム上で急冷固化させ、延伸工程フィルムを得た。次いで得られた未延伸フィルムを縦方向に延伸温度  $72^{\circ}\text{C}$ 、延

伸倍率 3.6 倍で延伸し、続いて横方向に延伸温度 85℃、延伸倍率 3.6 倍で延伸して二軸配向フィルムを得、これを缶蓋の外面側フィルムとした。

内面側フィルムとしては、外面側フィルムと同一フィルムを用いる場合を (A)、逐次延伸法により二軸延伸製膜した、厚み 15~40 $\mu\text{m}$  の市販のイソフタル酸共重合 PET (イソフタル酸共重合比：12 モル%) フィルムを用いる場合を (B) とした。

缶蓋用金属板として、ティンフリースチール (金属クロム付着量 125mg/ $\text{m}^2$ , クロム水和酸化物付着量 14mg/ $\text{m}^2$ , 板厚 0.24mm) を用い、加熱したティンフリースチールの表裏に、内面側フィルム及び外面側フィルムを一对のゴムロールを用いて熱融着させたのち、直ちに水冷し、缶蓋用ラミネート金属板を得た。ラミネート条件 (ゴムロールのニップ長, 金属板の送り速度, 金属板の加熱温度) を表 1 に示す。

また、表 1 は、缶蓋用ラミネート金属板の外面側フィルムの樹脂組成、厚み、非晶層を構成する樹脂の 130℃における半結晶化時間、非晶層の厚み、水蒸気透過度、内面側フィルムの樹脂組成、厚み、を示す。

表 1 (1/4)

	外面フィルム										内面フィルム		内外 合計 フィルム 厚み (μm)	ラミネート条件		
	単層 複層 の区別	下層 (金属板と接する側の層)				上層 (大気と 接する側の層)		外面 合計 厚み (μm)	水 蒸 気 透 過 度 (g/m <sup>2</sup> /24hr)	樹脂 組成	厚み (μm)	ロール ニップ (mm)		板送り 速度 (m/分)	金属板 加 熱 温 度 (℃)	
		樹脂組成	厚み(μm)	130℃で の半結晶 化 時 間 (秒)	非結晶 厚み (μm)	樹脂 組成	厚み (μm)									
実施例 1	単層	PET:60wt% PBT:40wt%	15	30	5	-	-	15	85	A	15	30	17	40	219	
実施例 2	単層	PET:50wt% PBT:50wt%	20	8	5	-	-	20	48	B	20	40	17	40	215	
実施例 3	単層	PET:40wt% PBT:60wt%	15	4	5	-	-	15	63	A	15	30	17	40	211	
実施例 4	複層	PET:40wt% PBT:60wt%	5	4	4	PET- I(IPA 12mol %)	10	15	64	A	15	30	15	40	211	
実施例 5	複層	PET:30wt% PBT:70wt%	15	3	5	PET- I(IPA 12mol %)	5	20	50	B	20	40	17	40	207	



表 1 (2/4)

(前ページに続き)

	外面フィルム										内面フィルム		内外 合計 フィルム 厚み (μm)	ラミネート条件		
	単層 複層 の区別	下層 (金属板と接する側の層)					上層 (大気と接 する側の層)		外面 合計 厚み (μm)	水 蒸 気 透 過 度 (g/m <sup>2</sup> /24hr)	樹脂 組成	厚み (μm)		ロール ニップ (mm)	板送り 速度 (m/分)	金 属 板 加 熱 温 度 (℃)
		樹脂組成	厚み (μm)	130℃で の半結晶 化 時 間 (秒)	非結晶 厚み (μm)	樹脂 組成	厚み (μm)									
実施例 6	単層	PET-I (IPA12mol %) : 80wt% PBT : 70wt%	15	40	5	-	-	15	84	B	15	30	17	40	204	
実施例 7	単層	PET:50wt% PBT:50wt%	10	8	5	-	-	10	98	A	10	20	17	40	215	
実施例 8	複層	PET:50wt% PBT:50wt%	15	8	5	PET- I(IPA 10mol %)	15	30	35	B	30	60	17	40	215	
実施例 9	単層	PET:40wt% PBT:60wt%	12	4	0.5	-	-	12	70	A	12	24	3.4	60	204	
実施例 10	単層	PET:60wt% PBT:40wt%	15	30	8	-	-	15	68	A	15	30	27	33	227	

表 1 (3/4)

(前ページに続き)

	外面フィルム										内面フィルム		内外 合計 フィルム 厚み ( $\mu\text{m}$ )	ラミネート条件		
	単層 複層 の区別	下層 (金属板と接する側の層)				上層 (大気と接 する側の層)		外面 合計 厚み ( $\mu\text{m}$ )	水 蒸 気 透 過 度 ( $\text{g}/\text{m}^2$ /24hr)	樹脂 組成	厚み ( $\mu\text{m}$ )	ロール ニップ (mm)		板送り 速度 (m/分)	金属板 加 熱 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	
		樹脂組成	厚み	130 $^{\circ}\text{C}$ で の半結晶 化 時 間 (秒)	非 結 晶 厚 み ( $\mu\text{m}$ )	樹 脂 組 成	厚 み ( $\mu\text{m}$ )									
比較例 1	単層	PET:100%	15	300	5	-	-	15	63	A	15	30	17	40	280	
比較例 2	単層	PET-I (IPA12mol %):100%	15	1000	5	-	-	15	64	A	15	30	17	40	240	
比較例 3	単層	PET:70% PBT:30%	15	80	5	-	-	15	85	A	15	30	17	40	223	
比較例 4	単層	PET:20% PBT:80%	15	2	0.3	-	-	15	64	A	15	30	3	70	200	
比較例 5	単層	PET:30% PBT:70%	15	3	10	-	-	15	69	A	15	30	33	33	223	

表 1 (4/4)

(前ページに続き)

	外面フィルム										内外 合計 フィルム 厚み ( $\mu\text{m}$ )	ラミネート条件			
	下層 (金属板と接する側の層)					上層 (大気と接する側の層)		外面 合計 厚み ( $\mu\text{m}$ )	水蒸気 透過度 ( $\text{g}/\text{m}^2$ /24hr)	内面フィルム		ロール ニップ (mm)	板送り 速度 (m/分)	金属板 加熱温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	
	単層 複層 の区別	樹脂組成	厚み	130 $^{\circ}\text{C}$ で の半結晶 化 時 間 (秒)	非結晶 厚み ( $\mu\text{m}$ )	樹脂 組成	厚み ( $\mu\text{m}$ )			樹脂 組成	厚み ( $\mu\text{m}$ )				
比較例 6	単層	PET:40wt% PBT:60wt%	12	4	0.3	-	-	12	70	A	20	32	3	70	204
比較例 7	単層	PET:50wt% PBT:50wt%	10	8	5	-	-	10	120	A	10	20	17	40	222
比較例 8	単層	PET:30wt% PBT:70wt%	15	3	8	-	-	15	150	A	15	30	30	33	235
比較例 9	単層	PET:50wt% PBT:50wt%	8	8	5	-	-	8	105	A	8	16	17	40	215
比較例 10	複層	PET:70wt% PBT:30wt%	15	80	5	PET- IPA 10mol %)	15	30	35	B	40	70	17	40	225

表 2 は、上記実施例により得られた缶蓋用ラミネート金属板に関し、以下の製蓋加工を施した後、各種特性調査を行った結果を示す。

製蓋加工の方法は、以下の通りである。

始めに、ラミネート金属板を円板状に打ち抜き、更にプレス加工により外径 52mm の缶蓋成形を行った。次に、得られた蓋を、蓋の内周にスチレンブタジエンラバーを主成分とするシーリング剤にて塗布した。その後、缶蓋の溶接缶胴（200cc 飲料缶用缶胴）部を、缶蓋巻き締め機（東洋製罐製 K.H. ホームシーマー）を用いて巻き締めた。

製蓋加工性評価は、以下に示す如く表記した。

#### 1) 外面フィルム剥離

最も厳しい加工が施されている巻き締め部において、フィルムの剥離が見られたものを×、剥離の見られなかったものを○として、表記した。

#### 2) 外面フィルムの傷付き

プレス加工、もしくは巻き締め加工時に金型が接触する缶外面の外周エッジ近傍で、フィルムの割れや傷が観察されたものを×、健全にフィルム被覆が保たれていたものを○として、表記した。

耐レトルト性評価（非晶層における気泡発生の状況）は、以下の如くなされた。即ち、

缶胴に缶蓋を巻き締めた状態で、100g の水道水と 80g の氷を注ぎ入れ、高温水蒸気環境（130℃）の中に装入し、供試体としての缶を、そのまま 30 分間保持した。その後、缶を取り出し、蓋の外面を目視及び光学顕微鏡で観察した。顕微鏡観察により缶蓋外面フィルムの非晶層内に気泡が多数観察され、目視でもフィルムの濁りが顕著に確認されたものを×、顕微鏡観察により、缶蓋外面フィルムの非晶層に気泡が観察され、目視でもフィルムの濁りが観察されたものを△、顕微鏡観察により缶蓋外面フィルムの非晶層に気泡が観察されず、目視でもフィルムの白化や濁りが全く観察されないものを○とした。

缶蓋巻き締め性評価は、シーリング剤のはみ出し状況という観点からなされた。

缶蓋巻き締め部を外周に沿って 30 缶観察し、1 缶でもシーリング剤が缶蓋巻き締め部から外へはみ出していたものを×、シーリング剤のはみ出しが見られなかったものを○とした。

表 2

	製蓋加工性		耐レトルト性	缶蓋巻き締め性
	外面フィルム剥離	外面フィルムの傷つき	非晶層における気泡の発生	シーリング剤のはみ出し
実施例 1	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○
実施例 10	○	○	○	○
比較例 1	○	○	×	○
比較例 2	○	○	×	○
比較例 3	○	○	△	○
比較例 4	×	×	○	○
比較例 5	○	○	△	○
比較例 6	×	○	○	○
比較例 7	○	○	△	○
比較例 8	○	○	×	○
比較例 9	○	×	△	○
比較例 10	○	○	△	×

表 2 から、本発明の実施例 1～10 に関しては、全水準に関して良好な結果が得られている、といえる。従って、本発明におけるラミネート鋼板は、缶蓋用ラミネート鋼板として好適であることを示している。

一方、比較例においては、少なくとも一つの比較例の特性に関して、問題が見られる。従って、比較例は、缶蓋用ラミネート鋼板として適さない。比較例 1～3 は、非晶ポリエステル層の 130℃における半結晶化時間が長いため、レトルト殺菌処理時の非晶層の気泡発生を抑制できない。このため、外観上の問題を生じる。比較例 4 は非晶層の厚みが薄すぎるため、加工性に乏しく、製蓋加工時にフィルムに傷が導入された。比較例 5 は非晶層の厚みが厚すぎるため、非晶層における気泡の発生を完全に抑制することができなかった。比較例 6 は非晶層厚みが薄すぎるため、密着力に乏しく、製蓋加工時にフィルムが剥離した。比較例 7、8、9 は、外面フィルムの水蒸気透過性が高いため、フィルム内への水蒸気の浸入が顕著となり、非晶層の気泡の発生を完全に抑制できなかった。さらに比較例 9 は、外面フィルムの厚みが他と比較して薄めであるため、製蓋加工時のフィルムの傷付きも見られた。比較例 10 は非晶ポリエステル層の 130℃における半結晶化時間が長いため、レトルト殺菌処理時の非晶層の気泡発生を抑制できず、外観上問題があり、さらに巻き締め時にシーリング剤が巻き締め部の外にはみ出してしまった。

#### 産業上の利用可能性

本発明におけるラミネート鋼板は、フィルムの白化や濁りがないだけでなく、加工性にも優れているので、2 ピース缶の缶胴などの用途にも適用できる。

## 請求の範囲

1. 缶蓋用ラミネート金属板は、以下を含む：

金属板；及び、

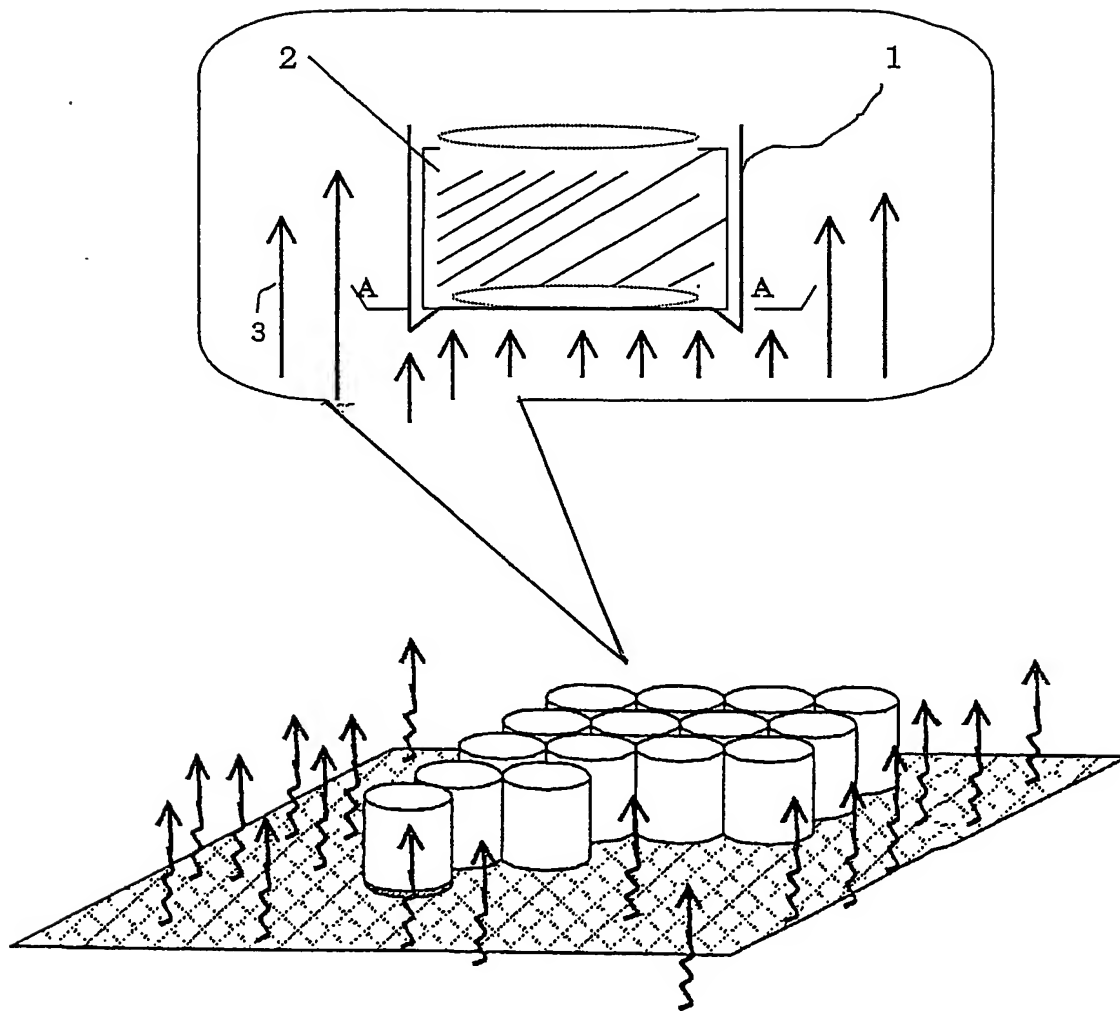
該金属板に積層したポリエステルフィルム；ここで、該ポリエステルフィルムは、非晶性ポリエステル層の厚みが  $0.5\ \mu\text{m}$  以上  $8\ \mu\text{m}$  以下、該非晶性ポリエステル層の半結晶化時間が  $130^\circ\text{C}$  に於いて  $40$  秒以下、該ポリエステルフィルムの水蒸気透過度が  $100\ \text{g}/\text{m}^2/24\ \text{hr}$  以下、である。

2. 請求の範囲 1 に記載の該缶蓋用ラミネート金属板において、該非晶性ポリエステル層樹脂は、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル (I) とブチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル (II) とを配合することによって得られるポリエステル組成物であり、ここで、該ポリエステル (I) の比率は、 $30\sim 60$  重量%、該ポリエステル (II) の比率は、 $40\sim 70$  重量%である。

3. 請求の範囲 1 または 2 に記載の該缶蓋用ラミネート金属板において、該缶蓋に形成される際、外面となる側に積層された該ポリエステルフィルムは、厚み  $10\ \mu\text{m}$  以上であり、且つ、外面となる側に積層された該ポリエステルフィルムと内面となる側に積層された該ポリエステルフィルムの厚み合計は、 $60\ \mu\text{m}$  以下である。

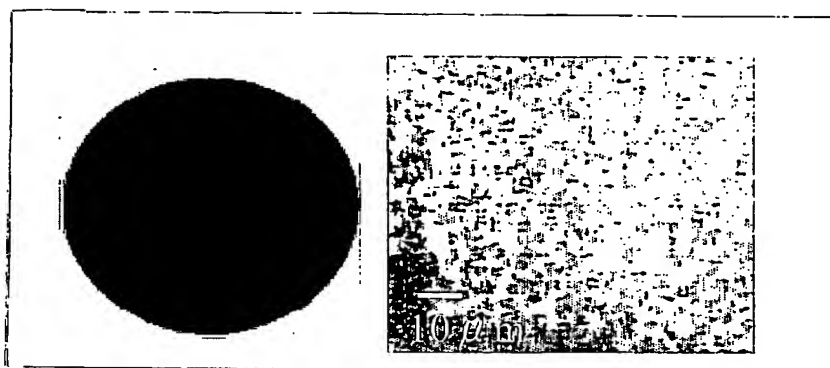


第1図

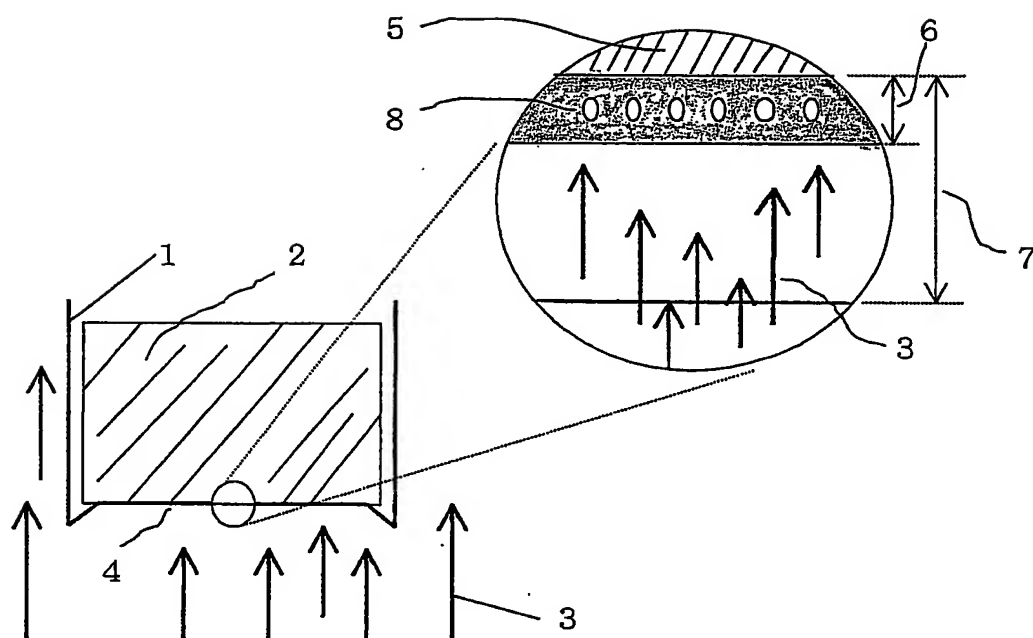


2/5

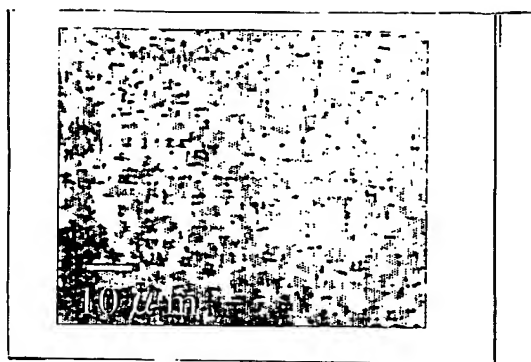
第2図



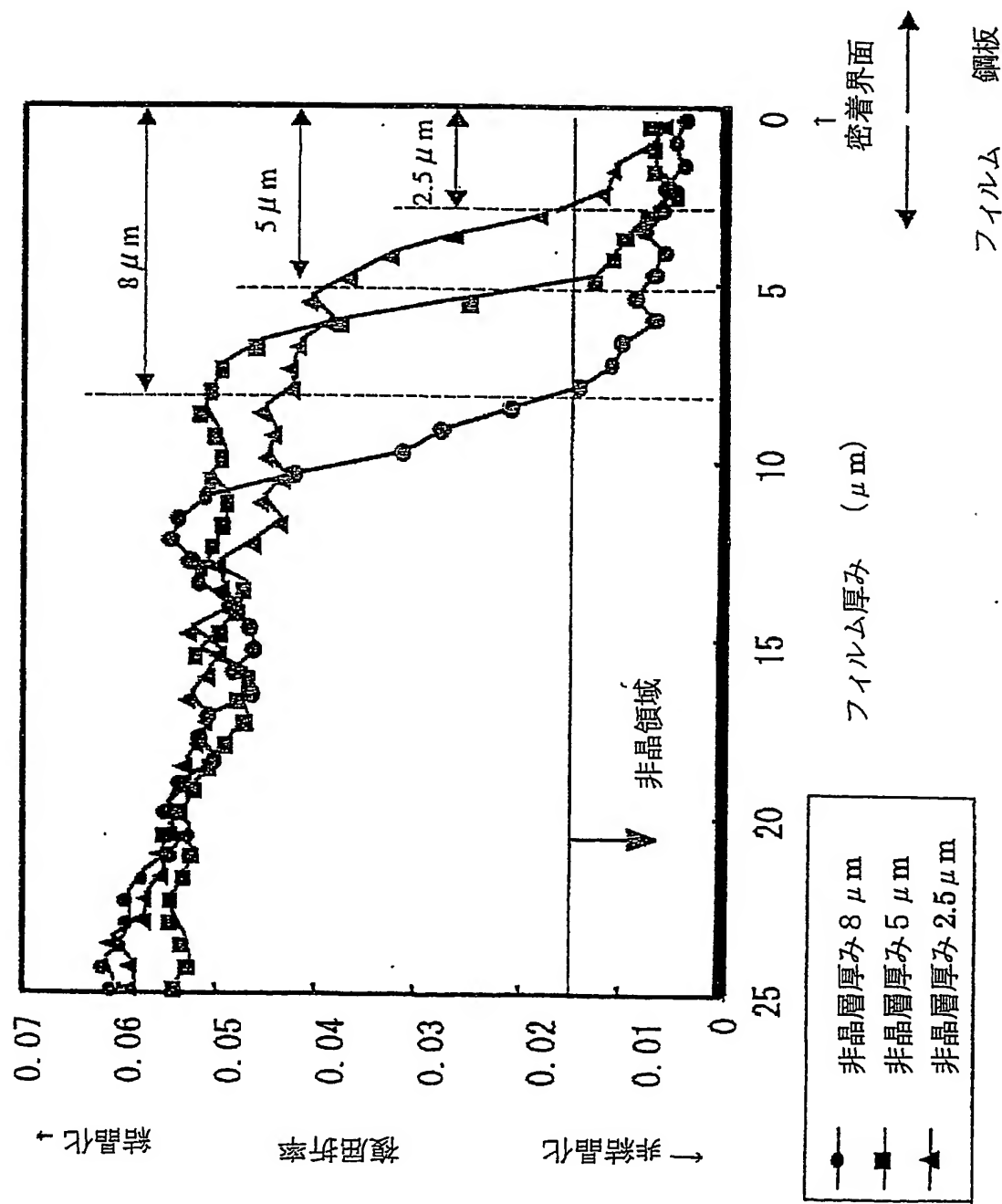
第3図



第4図



第5図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018110

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B32B, C08J5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 01/17768 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 15 March, 2001 (15.03.01), Examples; material Nos. 9 to 17 (Family: none)	1, 3 2
X Y	WO 00/58087 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 05 October, 2000 (05.10.00), Examples; material Nos. 14, 15, 19 (Family: none)	1, 3 2
X Y	JP 2002-120278 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 23 April, 2002 (23.04.02), Examples; Resin No. S (Family: none)	1, 3 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 February, 2005 (17.02.05)

Date of mailing of the international search report  
15 March, 2005 (15.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018110

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 6-155660 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 03 June, 1994 (03.06.94), Examples; Par. No. [0033] (Family: none)	1-3 2
X Y	JP 2002-356568 A (Teijin Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Par. No. [0062]; examples 3, 6 (Family: none)	1-3 2
X Y	JP 7-145252 A (Teijin Ltd.), 06 June, 1995 (06.06.95), Par. No. [0028]; examples (Family: none)	1-3 2
A	JP 2002-88233 A (Unitika Ltd.), 27 March, 2002 (27.03.02), All references (Family: none)	1-3
A	JP 2001-145978 A (NKK Corp.), 29 May, 2001 (29.05.01), All references (Family: none)	1-3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B32B15/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B32B、C08J5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 01/17768 A (東洋鋼板株式会社)、 2001.03.15、実施例 資料番号9-17 (フアミリーなし)	1、3 2
X Y	WO 00/58087 A (東洋鋼板株式会社)、 2000.10.05、実施例 資料番号14、15、19 (フアミリーなし)	1、3 2
X Y	JP 2002-120278 A (東洋鋼板株式会社)、 2002.04.23、実施例 樹脂番号S (フアミリーなし)	1、3 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.02.2005

国際調査報告の発送日

15.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰

4S

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3430



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 6-155660 A (東洋鋼板株式会社)、 1994. 06. 03、0016、実施例、0033 (ファミリーなし)	1-3 2
X Y	JP 2002-356568 A (帝人株式会社)、 2002. 12. 13、0062、実施例3、6 (ファミリーなし)	1-3 2
X Y	JP 7-145252 A (帝人株式会社)、 1995. 06. 06、0028、実施例 (ファミリーなし)	1-3 2
A	JP 2002-88233 A (ユニチカ株式会社)、 2002. 03. 27、全文献 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2001-145978 A (日本鋼管株式会社)、 2001. 05. 29、全文献 (ファミリーなし)	1-3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☒ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**